

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

# PATENTSCHRIFT 127 213

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

BEST AVAILABLE COPY

(11) 127 213

(44) 14.09.77

Int. Cl.<sup>2</sup>

2 (51) C 04 B 41/04

(21) WP C 04 b / 194 495

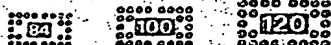
(22) 27.08.76

- 
- (71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DL
- (72) Lange, Felix, Prof. Dr.rer.nat.habil. Dipl.-Phys.;  
Gesemann, Hans-Jürgen, Dr.-Ing.; Stephani, Hilmar, Dr.-Ing.;  
Hempel, Karoline, Dr.rer.nat.; Helke, Günter, Dr.rer.nat., DL
- (73) siehe (72)
- (74) Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für  
Festkörperphysik und Werkstofforschung, Patentbüro,  
8027 Dresden, Helmholtzstraße 20
- 

- (54) Verfahren zur Herstellung porenarmer keramischer  
Gegenstände
- 

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung porenarmer keramischer Gegenstände aus beispielsweise ferritischen oder ferroelektrischen Keramikwerkstoffen, wie PLZT-Keramik. Das Ziel der Erfindung besteht in der Schaffung von Voraussetzungen für die Herstellung keramischer Gegenstände, die möglichst porenarm und in der Herstellung billig sind. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das Porenvolumen schneller und besser zu verringern. Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren gelöst, bei dem ein keramischer Rohkörper im Zustand der offenen Porosität mit einer flüssigen Substanz getränkt und nachfolgend wärmebehandelt wird. Die erfindungsgemäß hergestellten Gegenstände sind insbesondere in der Elektronik als Teile für Tonköpfe, Oberflächenwellenfilter, elektrooptische und andere elektronische Bauelemente anwendbar.

7 Seiten



(52) Ag 141 66 76 4.0 7782

AFEP 2660

-1- 127 213

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Herstellung porenarmer keramischer Gegenstände aus beispielsweise ferritischen oder ferroelektrischen Keramikwerkstoffen, wie PLZT-Keramik. Derartige Gegenstände sind insbesondere in der Elektronik als Teile für Tonköpfe, Oberflächenwellenfilter, elektrooptische und andere elektronische Bauelemente anwendbar.

#### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Herstellung porenarmer keramischer Gegenstände ist bereits das Heißpreßverfahren bekannt, bei dem der keramische Rohkörper unter hohem Druck in einer Form gesintert wird. Dieses Verfahren erfordert komplizierte und teure Apparaturen mit hohen Anforderungen an die Sicherheitstechnik, teure und komplizierte Werkzeuge aus Korund mit geringer Standzeit, lange Haltezeiten und deshalb nur einen geringen Durchsatz, schwieriges Ausstoßen des Preßlings aus der Form u. a.

Außerdem ist das Vakuumsintern bekannt, bei dem der keramische Rohkörper in Vakuum und anschließend in  $N_2$ -Atmosphäre unter Berücksichtigung bestimmter Zyklen gesintert wird. Die Hauptnachteile dieses Verfahrens bestehen in den komplizierten und teuren Vakuumöfen, den hohen Anforderungen an die Si-

cherheitstechnik, dem komplizierten Regelprogramm, Schwierigkeiten bei verdampfenden Stoffen (z. B. PbO-Regulierung bei PLZT-Keramik) und dem relativ kleinen Sinteroeffekt.

Weiterhin ist zur Herstellung von porenarmen keramischen Gegenständen das heißisostatische Pressen bekannt, bei dem der gepreßte Rohkörper in einem Autoklaven in einer Argon-Atmosphäre unter hohem Druck gesintert wird. Die zur Durchführung des Verfahrens erforderlichen Apparaturen sind kompliziert und teuer und stellen hohe Anforderungen an die Sicherheitstechnik. Für die Druckerzeugung sind Spezialaggregate notwendig. Nachteilig sind außerdem die Verwendung von Reinargon als Druckmedium sowie die langen Haltezeiten der Reaktionsbedingungen.

Schließlich ist zur Herstellung von porenarmen keramischen Gegenständen das Atmosphärensintern bekannt, bei welchem der Keramik Komponenten zur Erhöhung der Sinterfähigkeit zugegeben werden. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß sehr lange Haltezeiten erforderlich sind und daß die Regulierung der Zusammensetzung bei flüchtigen Komponenten schwierig ist. Der Verdichtungseffekt ist bei diesem Verfahren außerdem gering.

Bei den bekannten Verfahren besitzen die zu sinternden Gegenstände zunächst eine sogenannte offene Porösität, das heißt, die Poren sind miteinander verbunden. Im Verlauf des Sintervorgangs nimmt das Porenvolumen laufend ab, und es wird der Zustand der geschlossenen Porösität erreicht, was bedeutet, daß die einzelnen Poren voneinander isoliert sind. Das Porenvolumen der isolierten Poren verringert sich dann nur noch langsam. Die dargestellten bekannten Sinterverfahren sind alle im wesentlichen auf die Verringerung dieses isolierten Porenvolumens gerichtet.

#### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Schaffung von Voraussetzungen für die Herstellung keramischer Gegenstände, die

möglichst porenarm und in der Herstellung billig sind.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß bei einem Verfahren zur Herstellung porenarmer keramischer Gegenstände durch Sinterung aus einem keramischen Rohkörper zur schnelleren und besseren Verringerung des Porenvolumens erfindungsgemäß der Rohkörper im Zustand der offenen Porosität mit einer flüssigen Substanz getränkt und nachfolgend wärmebehandelt wird.

Die Erfindung kann wie folgt zweckmäßig ausgestaltet sein:

Als flüssige Substanz wird eine wäßrige Lösung eines Salzes oder Salzgemisches, eine Oxid-, Salz- oder Hydroxidschmelze, eine metallorganische Verbindung beziehungsweise eine Mischung derartiger Verbindungen, eine flüssige anorganische Verbindung, eine kolloidale Lösung oder eine feindisperse Suspension verwendet. Das Tränken des keramischen Rohkörpers wird im Vakuum vorgenommen. Die flüssige Substanz wird im erhitzten Zustand verwendet. Beim Tränken wird ein Temperaturgradient zwischen der flüssigen Substanz und dem keramischen Rohkörper aufrechterhalten. Das Tränken und die anschließende Wärmebehandlung werden ein oder mehrmals wiederholt, wobei die Wärmebehandlung(en) vor der abschließenden Tränkung bei Temperaturen, die unterhalb der Sintertemperatur liegen, durchgeführt wird bzw. werden. Beim Wiederholen des Tränkens werden Substanzen mit jeweils unterschiedlicher Zusammensetzung verwendet.

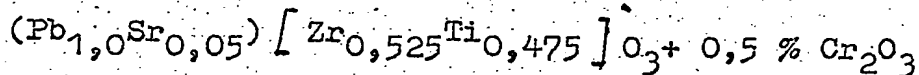
Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren fällt die in den keramischen Rohkörper eingebrachte Substanz bei der Wärmebehandlung infolge thermischer Zersetzung in sehr feiner, schwammartiger Struktur mit hoher Reaktivität an. Dadurch verbessert sich die Sinterfähigkeit, werden große Poren in jeweils sehr viele kleine Poren aufgeteilt und entsteht eine hohe Reaktionsfähigkeit zur Bildung einer Verbindung innerhalb der

Pore. Mit dem ein- oder mehrmaligen Wiederholen des Vorgangs Tränkung - Wärmebehandlung kann nicht nur eine Anreicherung der Substanz in den Poren erzielt werden, sondern ist auch ein wechselseitiges Tränken mit unterschiedlichen Substanzen möglich, die beim Zusammengeben unverträglich sind. Durch Kristallisations-Abscheidung von Material aus konzentrierten flüssigen Substanzen in den oberflächenaktiven Poren mit anschließenden Diffusionsvorgängen auf Grund der Konzentrationsunterschiede kann bis zur zweifachen der theoretischen Menge (errechnet aus der vollständigen Füllung des Porensystems mit der Substanz) eingebracht werden. Infolge dieser Besonderheiten gestattet das erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung keramischer Gegenstände mit einem extrem geringen Porenvolumen, wobei die zur Durchführung des Verfahrens erforderlichen technologischen Einrichtungen im Verhältnis zu den für die bekannten Verfahren benötigten Einrichtungen sehr billig und einfach sind und keine hohen Anforderungen an die Sicherheitstechnik stellen. Für die Prozeßstufe des Sinterns sind außerdem auch keine langen Haltezeiten erforderlich.

Mit der Erfindung wird ein technischer Widerspruch beseitigt, der darin bestand, daß die während des Sintervorgangs zwangsläufig eintretende geschlossene Porosität die weitere Verringerung des Porenvolumens verzögert.

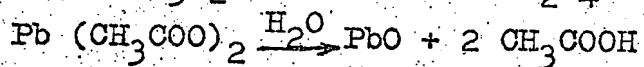
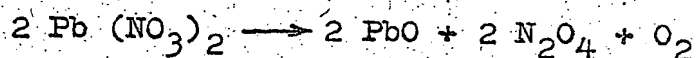
#### Ausführungsbeispiel

Zur Herstellung keramischer Gegenstände mit hoher Dichte und der Zusammensetzung



wird das Ausgangsmaterial mit einer verminderten Bleieinwaage von 0,95 Mol PbO und in herkömmlicher Weise aufbereitet und in Rohkörper verpreßt. Zur Erhöhung der Stabilität werden die Rohkörper bei 900 °C geglüht. Bei dieser Temperatur besitzt das Material noch eine offene Porosität und eine Dichte von

5,6 g/cm<sup>3</sup> gegenüber einer Röntgendichte von 7,8 g/cm<sup>3</sup>. Die Rohkörper werden mit einer flüssigen Substanz, die in 1 l H<sub>2</sub>O 320 g Bleiazetat und 400 g Bleinitrat enthält, getränkt. Die Tränkung wird unter Vakuum im Exsikkator durchgeführt. Die Tränkung ist nach etwa 30 Min. abgeschlossen. Nach dem Herausnehmen und Abtrocknen der Rohkörper werden diese bei 600 °C in einem Muffelofen einer Wärmebehandlung unterworfen, wobei sich die eingebrachte Substanz nach den Gleichungen



zersetzt. Anschließend wird nochmals getränkt und eine Wärmebehandlung bei Sintertemperaturen angeschlossen. Die fertig gesinterten Gegenstände besitzen eine Dichte von 7,71 g/cm<sup>3</sup> gegenüber einer Dichte von 7,40 g/cm<sup>3</sup> von auf herkömmliche Weise hergestellten Gegenständen, was einer Verringerung des Porenvolumens von 5 auf 1 % entspricht.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung porenarmer keramischer Gegenstände durch Sintern aus einem keramischen Rohkörper, gekennzeichnet dadurch, daß der keramische Rohkörper im Zustand der offenen Porosität mit einer flüssigen Substanz getränkt und nachfolgend wärmebehandelt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als flüssige Substanz eine wäßrige Lösung eines Salzes oder Salzgemisches, eine Oxid-, Salz- oder Hydroxidschmelze, eine metallorganische Verbindung beziehungsweise eine Mischung derartiger Verbindungen, eine flüssige anorganische Verbindung, eine kolloidale Lösung oder eine feindisperse Suspension verwendet wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Tränken des keramischen Rohkörpers im Vakuum vorgenommen wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die flüssige Substanz im erhitzten Zustand verwendet wird.
5. Verfahren nach Punkt 1 und 4, gekennzeichnet dadurch, daß beim Tränken ein Temperaturgradient zwischen der flüssigen Substanz und dem keramischen Rohkörper aufrechterhalten wird.
6. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Tränken und die anschließende Wärmebehandlung ein- oder mehrmals wiederholt werden, wobei die Wärmebehandlung(en) vor der abschließenden Tränkung bei Temperaturen, die unterhalb der Sintertemperatur liegen, durchgeführt wird bzw. werden.
7. Verfahren nach Punkt 1, 2 und 6, gekennzeichnet dadurch, daß beim Wiederholen des Tränkens Substanzen mit jeweils unterschiedlicher Zusammensetzung verwendet werden.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**